

P00NM-086US

CATALYST FOR CLEANING OF EXHAUST GAS

Patent number: JP10005589
Publication date: 1998-01-13
Inventor: ITO JUNJI; KANESAKA HIROYUKI
Applicant: NISSAN MOTOR CO LTD
Classification:
- **international:** B01J23/44; B01D53/94; B01J21/16; B01J23/46;
B01J23/63; F01N3/28
- **european:**
Application number: JP19960168872 19960628
Priority number(s):

Abstract of JP10005589

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for cleaning of exhaust gas having high activity to hydrocarbons even at a low temp. of exhaust gas.

SOLUTION: A honeycomb carrier is coated with a catalytic compsn. contg. a fireproof inorg. oxide carrying 4-15wt.% Pd in the form of a Pd-contg. layer so that Pd is contained by 3.5-18g per 11 of the honeycomb carrier. The Pd-contg. layer as an upper layer and an Rh-contg. layer as a lower layer may be disposed on the honeycomb carrier.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-5589

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/44	Z A B		B 0 1 J 23/44	Z A B A
B 0 1 D 53/94			21/16	A
B 0 1 J 21/16			23/46	3 1 1 A
23/46	3 1 1		F 0 1 N 3/28	G
23/63			B 0 1 D 53/36	1 0 4 Z
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-168872

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月28日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 伊藤 淳二

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 金坂 浩行

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外7名)

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 排気ガス温度が低い条件でも、炭化水素に対し高い活性を有する排気ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 パラジウムを4~15重量%担持する耐火性無機酸化物を含有する触媒組成物を、ハニカム担体1Lあたり、パラジウムが3.5~18g含有されるようにパラジウム含有層としてハニカム担体にコートしてなる。また、前記パラジウム含有層を上層に、ロジウム含有層を下層に、ハニカム担体に対して配置してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パラジウムを 4～15 重量% 担持する耐火性無機酸化物を含有する触媒組成物を、ハニカム担体 1 L あたり、パラジウムが 3.5～18 g 含有されるようにパラジウム含有層としてハニカム担体にコートしてなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 請求項 1 記載のパラジウム含有層を上層に、ロジウム含有層を下層に、ハニカム担体に対して配置してなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 請求項 2 記載の排気ガス浄化用触媒において、ロジウム含有層は、ロジウムを 0.1～10 重量% 担持する耐火性無機酸化物を含有する触媒組成物を、ハニカム担体 1 L あたりロジウムが 0.1～4.0 g 含有されるようにハニカム担体にコートしてなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 請求項 1～3 いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒において、耐火性無機酸化物は、セリウム、ジルコニウム及びランタニウムを含有する活性アルミナを主成分とすることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排気ガス浄化用触媒に関し、内燃機関の排気ガス温度が低い条件でも、高い炭化水素の活性に優れた排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 排気ガス温度が低い条件でも、高い炭化水素の活性を有する従来の排気ガス浄化用触媒としては、特開平 1-168342 号公報に示されるように白金及び／又はパラジウムを 5～30 重量%、並びにロジウムを 1～20 重量% の範囲で担持した活性アルミナを、ハニカム担体にコーティングした排気ガス浄化用触媒が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、このような従来の排気ガス浄化用触媒は、貴金属を担持する材料として一般的な活性アルミナを用いているため、活性アルミナ上に担持されているパラジウムの特性を十分に引き出すことができない。

【0004】 また、従来の貴金属担持活性アルミナをハニカム担体にコートした場合には、コート層中の貴金属量が必ずしも充分でないため、触媒 1 個あたりの排気ガスが反応できる活性点の数を十分に確保できない等の問題があり、排気ガス温度が低い条件で炭化水素を十分に浄化することができなかった。

【0005】 従って、本発明の目的は、排気ガス温度が低い条件でも、炭化水素に対し高い活性を有する排気ガス浄化用触媒を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために研究した結果、一定量のパラジウムが担持されている耐火性無機酸化物を含有する触媒組成物をハニカム担体にコートして、特定量のパラジウムをハニカム担体に含有させることにより、排気ガス温度が低い条件でも炭化水素を十分に浄化することができることを見出し、本発明に到達した。

【0007】 即ち本発明の排気ガス浄化用触媒は、パラジウムを 4～15 重量% 担持する耐火性無機酸化物を含有する触媒組成物を、ハニカム担体 1 L あたり、パラジウムが 3.5～18 g 含有されるように、パラジウム含有層としてハニカム担体にコートしてなることを特徴とする。

【0008】 更に本発明の排気ガス浄化用触媒は、上記パラジウム含有層を上層に、ロジウム含有層を下層に、ハニカム担体に対して配置してなることを特徴とする。またロジウム含有層は、ロジウムを 0.1～10 重量% 担持する耐火性無機酸化物を含有する触媒組成物を、ハニカム担体 1 L あたりロジウムが 0.1～4.0 g 含有されるようにハニカム担体にコートしてなることを特徴とする。

【0009】 また、本発明の排気ガス浄化用触媒において用いる耐火性無機酸化物は、セリウム、ジルコニウム及びランタニウムを含有する活性アルミナを主成分とすることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明に用いる貴金属成分としてパラジウムは、低温域での炭化水素に対する酸化性能に優れているが、パラジウムのみを単に使用しただけでは必ずしも充分な低温域での上記酸化活性が得られず、耐火性無機酸化物へのパラジウムの担持濃度を 4～15 重量% とする必要がある。4 重量% より多くすることでパラジウムの粒子径を予め触媒反応に適した粒子径にし、低温域の炭化水素に対する酸化性能を向上させる。一方、15 重量% を超えると、逆に担持した Pd の粒子径が大きくなりすぎ、触媒反応の活性点が減少し、低温域での充分な活性向上効果が得られない。

【0011】 上記パラジウムは、耐火性無機酸化物に担持され、この Pd 担持耐火性無機酸化物を含有する触媒組成物を湿式にて粉碎してスラリーとし、該スラリーをハニカム担体にパラジウム含有層としてコートし、400～600℃ の温度で空气中及び／又は空気流通下で焼成することにより本発明の排気ガス浄化用触媒が得られる。

【0012】 その際、パラジウムは、ハニカム担体 1 L あたり 3.5～18 g 含有される。このように、パラジウムをハニカム担体 1 L あたり 3.5～18 g 含有させることにより、ハニカム担体のコート層中の活性点の数が一定以上となり、ある活性点で浄化反応がスタートした時の反応熱が別の活性点に伝わり逐次的に反応が進行

し、触媒反応の開始速度を速くすることができる。

【0013】更に、好ましくは、上記パラジウム含有層を上層に、ロジウム含有量を下層に、ハニカム担体に対して配置して排気ガス浄化用触媒を得る。上記ロジウムは耐火性無機酸化物に担持されており、このRh担持耐火性無機酸化物を含有する触媒組成物を湿式にて粉碎してスラリーとし、該スラリーをハニカム担体にコートし、400～600℃の温度で空气中及び／又は空気流通下で焼成する。次いで、その上に前記Pd担持耐火性無機酸化物を含有する触媒組成物を湿式にて粉碎してスラリーとし、該スラリーをハニカム担体にコートし、400～600℃の温度で空气中及び／又は空気流通下で焼成することにより、本発明の排気ガス浄化用触媒を得る。

【0014】耐火性無機酸化物へのロジウムの担持濃度は、0.1～10重量%が好ましい。0.1重量%より少ないとアルミナへの固溶する割合が多く、ロジウムの劣化が激しくなり、10重量%より多いとロジウムの活性点の減少につながる。

【0015】ロジウムの炭化水素浄化能はパラジウムよりも劣っているため、両者を比較するとパラジウムの炭化水素浄化能が支配的である。しかしながら、ロジウム層をパラジウム層よりも下層（ハニカムにより近い層を下層とする）に設け、且つハニカム担体1Lあたりロジウムの割合を0.1～4.0gとすることで、ロジウム層とパラジウム層の炭化水素浄化能は、パラジウム層のみの炭化水素浄化能よりも優れるものとなり、低温活性を向上させる。これは、上層のパラジウム層が炭化水素を浄化するために排ガス中の酸素をほとんど使用してしまった場合に、下層のロジウム層では酸素がない雰囲気下で、窒素酸化物と炭化水素との高い反応が得られるためと考えられる。パラジウムとロジウム層が同一層では酸素分圧は同等であり、また、パラジウムが下層、ロジウム層が上層の場合ではロジウム層への酸素分圧が充分であるために、炭化水素浄化能向上は観られない。

【0016】上記耐火性無機酸化物としては、アルミナ、ジルコニア、シリカーアルミナ、シリカ、チタニア、セリアが使用できるが、特に、セリウム、ジルコニウム及びランタニウムを含有する活性アルミナが好ましい。これは、実際の排気ガス浄化用触媒としては、高速での走行中には高い排気ガス温度に長時間さらされ触媒性能が低下することが考えられるが、パラジウムやロジウムをただ単に単純な活性アルミナに担持しても、このような高い排気ガス温度条件下ではパラジウムやロジウムの劣化が進み、充分な触媒性能が得られないのに対して、セリウム、ジルコニウム及びランタニウムを含む活性アルミナにパラジウムやロジウムを担持すると、耐久後でもパラジウムやロジウムの劣化が抑制でき、排気ガスの低い温度域でも高い炭化水素の浄化性能を得られるからである。

【0017】触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えば耐火性材料からなるモノリス担体やメタル担体等が挙げられる。前記触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用する事が好ましく、ハニカム状の各種器材に触媒粉末を塗布して用いられる。

【0018】このハニカム材料としては、一般にセラミック等のコーセライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料からなるハニカム材料を用いることも可能であり、更には、触媒成分粉末そのものをハニカム状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスとの触媒面積が大きくなり、圧力損失も抑制できるため自動車用排気ガス浄化用触媒として用いる場合に極めて有効である。

【0019】ハニカム材料に付着させる触媒成分コート層の量は、触媒成分全体のトータルで、触媒1Lあたり150g～250gが好ましい。触媒成分担持層が多い程、触媒活性や触媒寿命の面からは好ましいが、コート層が厚くなりすぎると、触媒成分担持層内部で反応ガスが拡散不良となり触媒と充分に接触できなくなるため、活性に対する増量効果が飽和し、更にはガスの通過抵抗も大きくなってしまう。このため、コート層量は、上記触媒1Lあたり150g～250gが好ましい。

【0020】

【実施例】本発明を以下の実施例及び比較例により説明する。

（実施例1）8重量%のパラジウムを担持したセリウムを3モル%、ジルコニウムを3モル%及びランタニウムを2モル%担持した活性アルミナ粉末1410gと、セリウムを3モル%、ジルコニウムを3モル%及びランタニウムを2モル%担持した活性アルミナ90gと、2%硝酸溶液2000gとを磁性ポットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウオッシュコートスラリー1を製造した。

【0021】2重量%のロジウムを担持したジルコニウムを3モル%担持した活性アルミナ粉末1410g、ジルコニウムを3モル%担持した活性アルミナ90gと、2%硝酸溶液2000gとを磁性ポットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウオッシュコートスラリー2を製造した。スラリー2をコーディエライト製モノリス担体（1.3L 400セル）に塗布し、乾燥後、400℃で1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このスラリー2のコーティング作業をその塗布量が、焼成後に約75g/Lになるまで繰り返して、ロジウム担持モノリス担体を得た。

【0022】次いで、このロジウム担持モノリス担体に、上記スラリー1を塗布し、乾燥後、400℃で1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このスラリー1のコーティング作業をその塗布量が、焼成後に約150g/L

になるまで繰り返し、排気ガス浄化触媒Aを得た。排気ガス浄化用触媒Aの貴金属の担持量は、Pdが11.3 g/L、Rhが1.41 g/Lであった。

【0023】（実施例2）実施例1のPd担持濃度を8重量%とする代わりに12重量%にし、Pdを担持する基材がセリウム3モル%、ジルコニウム2モル%、ランタニウム2モル%を担持した活性アルミナであり、更にRh担持濃度を4重量%にすること以外は、実施例1と同様に行ない、排気ガス浄化用触媒Bを得た。排気ガス浄化用触媒Bの貴金属の担持量は、Pdが16.9 g/L、Rhが2.82 g/Lであった。

【0024】（実施例3）実施例1のPd担持濃度を8重量%の代わりに4重量%にし、Pdを担持する基材がセリウム4モル%、ジルコニウム1モル%、ランタニウム1モル%を担持した活性アルミナであり、更にRh担持濃度を5重量%にすること以外は実施例1と同様に行ない、排気ガス浄化用触媒Cを得た。こうして得られる貴金属の担持量は、Pd担持量が5.6 g/L、Rh担持量が3.53 g/Lであった。

【0025】（比較例1）Pdを2重量%担持したアルミナ粉末1410 g、アルミナ粉末90 g及び2%硝酸溶液2000 gを磁性ポットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウオッシュコートスラリー3を製造した。ロジウムを1重量%担持したアルミナ粉末1410 g、活性アルミナを90 g、2%硝酸溶液2000 gを磁性ポットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウオッシュコートスラリー4を製造した。スラリー4をコーディエライト製モノリス担体（1.3 L 400セル）に塗布し、乾燥後、400℃で1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このスラリー4のコーティング作業をその塗布量が、焼成後に約75 g/Lになるまで繰り返し、ロジウム担持モノリス担体を得た。

【0026】次いで、このロジウム担持モノリス担体に、上記スラリー3を塗布し、乾燥後、400℃で1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このスラリー3のコーティング作業をその塗布量が、焼成後に約150 g/Lになるまで繰り返し、排気ガス浄化用触媒Aを得た。排気ガス浄化用触媒Aの貴金属の担持量は、Pdが2.82 g/L、Rhが1.41 g/Lであった。

【0027】（比較例2）比較例1のPd担持濃度を2重量%とする代わりに1重量%にし、Rh担持濃度を1重量%にすること以外は比較例1と同様に行ない、排気ガス浄化用触媒Iを得た。排気ガス浄化用触媒Iの貴金

属の担持量は、Pdが1.41 g/L、Rhが0.71 g/Lであった。

【0028】（比較例3）比較例1のRh担持濃度を5重量%にすること以外は比較例1と同様に行ない、排気ガス浄化用触媒ウを得た。排気ガス浄化用触媒ウの貴金属の担持量は、Pdが2.82 g/L、Rhが3.53 g/Lであった。

【0029】（比較例4）比較例1のスラリー4とスラリー3をモノリス担体に塗布する順序を逆にする以外は比較例1と同様に行ない、排気ガス浄化用触媒エを得た。排気ガス浄化用触媒エの貴金属の担持量は、Pdが2.82 g/L、Rhが1.41 g/Lであり、Pdコート層を下層、Rhコート層を上層とした。

【0030】（比較例5）比較例1のスラリー3を製造するために用いるPd担持活性アルミナ、スラリー4を製造するために用いるRh担持活性アルミナ及び硝酸を磁気ポットに同時に仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウオッシュコートスラリー5を製造した。

【0031】スラリー5をコーディエライト製モノリス担体（1.3 L 400セル）に塗布し、乾燥後、400℃で1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このスラリー5のコーティング作業をその塗布量が、焼成後に約225 g/Lになるまで繰り返し、排気ガス浄化用触媒オを得た。排気ガス浄化用触媒オの貴金属の担持量は、Pdが2.82 g/L、Rhが1.41 g/Lであり、PdとRhとを同一層とした。

【0032】上記実施例1～3及び比較例1～5で得られた排気ガス浄化用触媒の組成を下記表1に示す。

【0033】（試験例）上記実施例1～3及び比較例1～5の排気ガス浄化用触媒について、下記評価条件でHC浄化特性評価を、日産自動車（株）製車両（排気量3 L）を用いて行なった。

【0034】性能評価条件：日産自動車（株）製 直列 6気筒3000ccエンジン

燃 料 : 無鉛ガソリン

排ガス組成 : A/F=14.6のストイキ組成

昇温速度 : 10℃/分

触媒容量 : 1.3 L（床下設置）

【0035】各排気ガス浄化用触媒の低温活性を、HCの転化率が50%になった時の温度（T50/℃）で表し、その結果を表1に示す。HC転化率は以下の式により決定する。

【数1】

$$\text{HC転化率} = \frac{(\text{触媒層入口HC濃度}) - (\text{触媒層出口HC濃度})}{(\text{触媒層入口HC濃度})} \times 100 (\%)$$

【0036】

【表1】

	触媒名	基材組成	貴金属と担持濃度	コート層中の貴金属量	配置	HC転化率50%の温度(℃)
実施例1	A	3mol%Ce-3mol%Zr-2mol%La-アルミナ	Pd 8重量%	11.3 g/L	上層	239
		3mol%Zr-アルミナ	Rh 2重量%	1.41 g/L	下層	
実施例2	B	3mol%Ce-3mol%Zr-2mol%La-アルミナ	Pd12重量%	16.9 g/L	上層	227
		3mol%Zr-アルミナ	Rh 4重量%	2.82 g/L	下層	
実施例3	C	4mol%Ce-1mol%Zr-1mol%La-アルミナ	Pd 4重量%	5.6 g/L	上層	252
		3mol%Zr-アルミナ	Rh 5重量%	3.53 g/L	下層	
比較例1	ア	アルミナ	Pd 2重量%	2.82 g/L	上層	312
		アルミナ	Rh 2重量%	1.41 g/L	下層	
比較例2	イ	アルミナ	Pd 1重量%	1.41 g/L	上層	296
		アルミナ	Rh 1重量%	0.71 g/L	下層	
比較例3	ウ	アルミナ	Pd 2重量%	2.82 g/L	上層	280
		アルミナ	Rh 5重量%	3.53 g/L	下層	
比較例4	エ	アルミナ	Pd 2重量%	2.82 g/L	上層	285
		アルミナ	Rh 2重量%	1.41 g/L	下層	
比較例5	オ	アルミナ	Pd 2重量%	2.82 g/L	同一層	324
		アルミナ	Rh 2重量%	1.41 g/L		

【0037】

【発明の効果】本発明の排気ガス浄化用触媒は、一定量のパラジウムを担持する耐火性無機酸化物を用いて触媒中に特定量のパラジウムを含有させることにより、排気ガス温度が低い領域でも炭化水素の排出量を大幅に低減することができる。

【0038】更に、本発明の排気ガス浄化用触媒は、ハニカム担体に対し上記パラジウム含有層を上層に、ロジウム含有層を下層に配置することにより、上記効果に加えて更に、パラジウムのみでは浄化しきれない炭化水素を効率よく浄化でき、大幅な炭化水素の排出量の低減と窒素酸化物の排出量の低減を実現することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

F 0 1 N 3/28

識別記号

庁内整理番号

F I

B 0 1 J 23/56

技術表示箇所

3 0 1 A